# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

05-297801

(43) Date of publication of application: 12.11.1993

(51) Int. BI.

9039 5/05 9039 5/14 9039 5/147 // 9089 62/00

(21) Application number: 04-102931

(71) Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22) Dato of filing: 22, 04, 1992

(72) Inventor : YOKOTA SABURO

ARAKAWA HIROMICHI

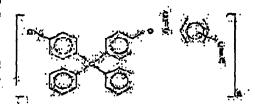
#### (64) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(67) Abstract:

PURPOSE: To obtain high durability and high sensitivity by using a polyallylata rasin having a spacified structure as a binder resin.

CONSTITUTION: A photoconcitive layer having a charge generating material and a charge transfer material dispersed in a binder resin to formed on a conductive supporting body. The binder resin contains a polyallylat resin expressed by formula. In formula, hydrogen atoms is a compating right and a charge atoms.

supporting body. The binder resin contains a polyallylate resin expressed by formula, in formula, hydrogen atoms in aromatic rings may be replaced by halogen atoms, aliphatic groups which may have substituently, or carbon ring groups which may have substituently, or carbon ring groups which may have substituently, and integer from 10 to 1000. Since the polyallylate expressed by formula has excellent mechanical etrangth and adhesion property and high electric insulating property, a meterial eccentially comprising this polyallylate can be used for an intermediate layer as an adhesion layer or barrier layer between a conductive supporting body and a photosensitive layer or used for a protective layer on the surface of the photosensitive layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examinar's decision of rejection or application converted registration]

[Data of final disposal for application]

[Patent number]

[Nata of registration]

[Number of appeal against examinar's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本风特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特計出願公開番号

特開平5-297601

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup> C D 3 G 5/05 6/14 5/147	酸別配号 庁内整理番号 101 9221-2H 101 D 6956-2H 502 6956-2H 7211-4J	PI 按術表示饵所
# CU8G 63/00	<del></del>	存在請求 未請求 節求収の数3(全 7 頁)
(21)出頭番号	特頭平4-102991	(71)出頭人 000002386 大日本インヤ化学工業株式会社
(22)出顧日	平成 4年(1992) 4月22日	東京都板線区坂下 3 丁日36 768 号 (72) 発明券 機田 三郎 埼玉県大宮市海龍町 1 —31 — 4 —304
		(72)発明者 荒川 慎道 华玉叭北足立郡伊奈町舜3-78-108
		(74)代理人 弁理士 商橋 勝利
•	₩	
	1	

(54)【発明の名称】 電子写真出感光体

# (67)【要約】

【構成】 郷電性支持体上に、結婚樹脂中に電荷発生材 料及びノ又は電荷輸送物質を分散して成る歴光層を設け て成る電子写真用感光体において、穀着樹脂が一般式 (1)

[(1:1)

《武中、劳督璟上の水景原子は、ハロゲン原子、世根基 を有していてもよい脂肪族基、価格多を有していてもよ い炭素残基で繊染されていてもよく、nは10から10 O O の間の変数を表わず。) で表わされるボリアリレー トを含有する電子写真用感光体。

【効果】 帝軍性、野皮及び機械的耐久性及好。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、結系撤間中に電荷発生材料及び/又は電荷輸送物質を分散して成る感光層を

設けて成る電子写真用感光体において、結着樹脂が一般 式(1) 【化1】

(式中、芳香環トの水幸原平は、プロゲン原子、飲秧夢を有していてもよい脂肪疾患、歴換器を有していてもよい成素環患で虚換されていてもよく、nは10から100の間の整数を扱わす。)で扱わされるポリアリレートを含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項2】 導電性支持体と感光層との間に請求項1 記載の一般式(1)で表わされるボリアクリレートを主 剤とする中間層を設けたことを特徴とする電子写真用感 光体。

【請求項3】 恋光層上に請求項1記蔵の一般式(1)で表わされるポリアクリレートを主刑とする裏面保護層を設けたことを特徴とする電子写直用感光体。

## 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【産業上の利用分野】木施明は電子写真用感光体に関し、詳しくは特定の構造を有するポリアリレート機能を用いた高耐久性かつ高感度な電子写真用懸光体に関する。

## [0002]

【従来の技術】一般に塗布方式によって形成される電子 写真用感光体の結析樹脂としては、陳水使で、かつ電気 絶穢性のフィルム形成可能な高分子重合体を用いること が知られている。

【DOO3】しかしながら、従来用いられてきた樹脂では、機械的強度及び電子写真特性の両面で十分、要求特性を満足できる電子写真用感光体が未だ得られていないのが現状であり、更に優れた特性の電子写真用感光体を実現するためその改良が強く望まれてきた。

【ロロロ4】ポリアリレート樹脂は、一般に電気絶縁性

が大さく、また機械的強度が優れているため、従来より 電子写真用感光体の結構樹脂としての使用が検討されて きた。例えば、特勝昭58-185844号公報には、 窗品名「Uーポリマー」として市阪されている特定の提 逸のポリアリレートを結構樹脂として用いる技術が開示 されている。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、「ローポリマー」は、機械的強度に比較的優れているものの、溶剤に溶解した際、塗料としての安定性が悪く、また器り返し時の電気的特性も不安定で案用化するためには不十分な特性のものであった。

【UUUU】本発明が解決しようとする課題は、特定の構造のポリアリレートを用いる事により、従来の電子写真用感光体の機械的、電気的特性を改善し、実用上より好ましい電子写真用感光体を提供することにある。

## [0007]

【課題を解決するための手段】発明者らは電子写真用級 光体に用いる結構樹脂に改良を重ね、高耐久性で高級度 の感光体組成開発に注力した結果、特定の構造を有する ポリアリレート樹脂を結構樹脂として用いることによ り、非常に優れた特性を有する電子写真用感光体が得ら れることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は上記課題を解決するために、 導電性支持外上に、 結婚機能中に電荷発生材料及び /又は電荷輸送物質を分散して成る感光層を設けて成る 電子写真用感光体において、 結婚機能が一般式 (1)

# [0009]

【作2】

ポリアリレートを含有することを特徴とする電子写真用感光体を提供する。

【〇〇11】以下、本発明を疎細に説明する。

【0012】上記一般式(1)で表わされるポリアリレートは機械的強度、機器性に優れ、電気絶縁性が大きいことから、これを主成分として導電性支持体と感光層の間に接着あるいはパリアーを目的とする中間層として、あるいは電子写真用感光体の機械的、化学的耐久性を向上させるため感光層の表面に保障層として用いることもできる。

【0018】本発明においては、導理性支持体上に光導 電性材料による感光層を形成して電子写真用恋光体として用いられるが、感光度の構造は様々な形態を取ることができる。その例を図1~4に示した。図1の電子写真用感光体は電荷発生材料を結構制能に分散させてなる感光層を設けたものである。図2は電荷発生材料を結構機能に分散させてなる感光層を設けたものである。図3及び図4は電荷発生材料を主体とする電行・のである。図3及び図4は電荷発生材料を主体とする電行・ののが発展を設けたものである。アカルの一般が存在したのが発展ではした。また必要に応じて連てでできる。またのではじて連てでできる。またのではいい、電子の中間層を形成することもできる。また更に必要に応じて感光層の上に耐摩託性、耐薬品性等を向上するため表面保護層を形成することもできる。

【0014】本発明の電子写真用感光体に用いられる混 程性支持体としては、例えば、アルミニウム、解、亜 鉛、ステンレス、クロム、ニッケル、モリブデン、パナ ジウム、インジウム、金、白金等の金属または合金を用いた金属板、金属ドラム、金属ペルト、あるいは導定性 ポリマー、酸化インジウム等の環電性化合物やアルミニウム、パラジウム、金等の金属または合命を療布、素 着、あるいはフミネートした紙、ブフスチックフィルム、ベルト等が挙げられる。

【0015】感光層に用いられる電荷発生材料としては、例えば、アゾ系原料、キノン系原料、ペリレン系解料、インジゴ系原料、チオインジゴ系解料、ピスペンゾイミダゾール系原料、フタロシアニン系解料、ピスペンゾドン系の解り、モノリン系原料、レー干解料、アントラキノン系原料、オキリジン系の解、アプレーキの人類が、アクウェアリウム染料、ピリリウム系の内で、アプリルメタン染料、キサンテン保料、チアジン染料、シアニン系染料等の様々の有機の解、 保料や、 更にアモルファスシリコン、アモルファスセレン、アルル、セレンーテルル合金、硫化取俗等の無機材料を挙げることができる。

【OO18】これらの材料は結着樹脂に分散され参布されるか。真空蒸着、スパッタリング。CVD法等の手段

により成蹊されて、感光層に使用することができる。電荷発生物質は、ここに挙げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては単独あるいは2種類以上孤合して用いることができる。

【0017】また、電荷輸送物質としては一般に電子を輸送する物質と正孔を輸送する物質の2種類に分類されるが、本発明の電子写真用整光体には両者とも使用することができる。

[0019] 正孔輸送物質としては、低分子化合物で は、例えば、ピレン、Nーエテルカルパゾール、Nーイ ソプロピルカルパゾール、Nーフェニルカルパゾール、 あるいはN・メテル E・フェニルヒドラジノーミーメ チリデン- 9 -エチルカルパゾール、N. Nージフェニ ルヒドラジノー3ーメチリテンー9ーエチルカルパゾー ル.pーN、Nージメチルアミノベンズアルデヒドジフ ェニルヒドラゾン、pーN、Nージエテルアミノベンズ アルデヒドジフェニルヒドラゾン、p~N、N~ジフェ ニルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン、祭 のヒドラゾン照、2. 5ーピス(nージエチルアミノフ ェニル) ー1、3、4ーオキサジアソール。1ーフェニ ルー3ー (pージエチルアミノステリル) ー5ー (pー ジェチルアミノフェニル) ピラゾリン等のピラゾリン 魔、トリフェニルアミン、N, N, N', N'ーテトラ フェニル・・1, 1'ージフェニルー4, 4'ージアミ ン、N, N'ージフェニルーN, N'ーピス(3ーメチ ルフェニル) ー1、1 ーピフェニルー4、4 ージア ミン等が挙げられる。また、高分子化合物としては、例 えば、ボリーNーピニルカルパゾール、ハロゲン化ポリ ーNーピニルカルパソール、ポリピニルピレン、ポリビ ニルアンスラセン、ポリビニルアクリジン、ビレンーホ ルムアルデヒド樹脂、エチルカルパゾールーホル人アル デヒド樹脂、エチルカルパゾールーホルムアルデヒド樹 **船、トリフェニルメタンポリマー、ポリシラン等が挙げ** られる。

【0020】これらの材料は結着機能に分飲されて、感光層に使用することができる。電荷輸送物質はここに挙げたものに限定されるものではなく、その使用に除しては単独、あるいは2種類以上混合して用いることができる。

【0021】また、これらの電荷輸送物質とともに可塑 剤、増感剤、表面改質剤等の添加剤を使用することもで まる。

【〇〇クク】可塑剤としては、例えば、ピフェニル、塩化ピフェニル、ローターフェニル、ジブケルフタレート、ジオナレングリコールフタレート、ジオクテルフタレート、トリフェニル探酸、メチルナフタレン、ペンゾフェノン、塩素化パラフィン、ポリプロピレン、ポリスチレン、各種フルオロ炭化水素等が挙げられる。

【0023】 増密剤としては、例えば、クロラニル、テトラシアノエチレン、メテルパイオレット、ローダミンB、シアニン染料、チロシアニン染料、ピリリウム染料、チアピリリウム染料等が挙げられる。

【0024】表面改貫剤としては、例えば、シリコンオイル、フッ素樹脂等が挙げられる。

【0025】一般式(I)で表わされるポリアリレートは、原料となるピフェニルノルオレノンとフタル酸との脱水確含反応によって容易に製造することができる。

【0026】感光層の結着樹脂としては、一般式(1) で走わされるポリアリレートを用いることができるが、 必要に応じて他の樹脂を適当な割合で混合して用いるこ ともできる。混合して用いる樹脂としては、電気絶縁性 のフィルム砂成可能な高分子重合体が好ましい。このよ うな高分子舞合体としては、例えば、ポリカ・ポネ ト、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポ り塩化ビニル、ポリ塩化ビニリテン、ポリスチレン、ポ リピニルアセテート、スチレンーブタジエン共留合体、 塩化ビニリテンーアクリロニトリル東合体、塩化ビニル 一卦酸ビニル共風合体、塩化ビニル一節酸ビニル一無水 マレイン酸共食合体、シリコン樹脂、シリコンーアルキ ッド樹脂、フェノールーホルムアルデヒド樹脂、スチレ ンーアルキッド樹脂、ポリーN-ビニルカルパゾール、 ポリピニルブチラール、ポリピニルフォルマール、ポリ スルホン、カゼイン、ゼラチン、ボリビニルアルコー ル、エテルセルロース、フェノール樹脂、ポリアミド、 カルボキシーメチルセルロース、塩化ピニリテン系ポリ マーラテックス、ポリウレタン等が挙げられるが、これ らに限定されるものではない。これらの結婚樹脂は、単 独または2種類以上を混合して用いられる。

【0027】 恵に本発明においては、緑戦性支持体と恐 光層との接着性を向上させたり、支持体から感光層への 自由電荷の注入を阻止するため、導電性支持体と感光層 の間に、必要に応じて中間層を設けることもできる。こ れらの層に用いられる材料としては、前記感光層の結婚 裕能に用いられる高分子化合物の他、酸化アルミニウ ム、砂化抹素、酸化锅、酸化テタン等が挙げられる。こ の接着剤度あるいはパリヤー層は上配材料を學電性文持 体上に整工、真空蒸着、スパッタリング、CVD法等の 手段により形成することができる。

【0028】また更に必要に応じて感光層の上に耐摩耗性、耐薬品性等を向上するため表面保護層を形成することもできる。この暦に用いられる材料としては、前記感光層の結構機能に用いられる高分子化合物や、あるいはそれに導電性を付与するための添加剤を分散させて用いたものや、アモルファスシリコン、アモルファスシリコンカーパイド、アモルファスカーボン、ダイヤモンド等の薄膜を挙げることができる。この表面保護層は、上記材料を感光層上に趣工、真空蒸発、スパッタリング、CVD法のの手段により形成することができる。

【0029】本発明では、一般式(I)で表わされるポリアリレートは、上記版光層、中間層、表面保護層のいずれに合まれていても良い。またこれらの2つ以上の層に乗旋して含まれていても良い。

【nnan】電子写真用感光体の感光層を愛工によって 形成する場合、上記の電荷発生材料や電荷輸送物質を結 着樹脂等に混合したものを溶剤に溶解した愛料を用いる が、結婚樹脂を溶解する溶剤は、結構樹脂の種類によっ て異なるが、下層を溶解しないものの中から選択するこ とが好ましい。具体的な有機溶剤の例としては、例え ば、メタノール、エタノール、nープロパノール等のア ルコール強;アセトン、メチルエテルケトン、シクロへ キサノン等のケトン類:N, Nージメテルホルムアミ ド、N、Nージメナルアセトアミド等のアミド類;テト ラヒドロフラン、ジオキサン、メチルセロソルブ等のエ ーテル騒:酢酸メチル、酢酸エチル等のエスチル類;ジ メチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド及び スルホン競:塩化メテレン、クロロホルム、四塩化炭 素、トリクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素: ペンゼン、トルエン、キシレン、てノクロルペンゼン、 ジクロルベンゼン等の芳香族既などが挙げられる。

【0031】施工法としては、例えば、須精コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、リイヤーパーコーティング法、プレードコーティング法、ローラコーティング法、カーアンコーティング法等のコーティング法を用いることができる。

# [0032]

【実施例】以下、実施例により本条明を具体的に説明するが、これにより本発明が実施例に限定されるものではない。向、実施例中「部」とあるのは「意景部」を示す。

## 【0033】(試料作製方法)

(比較例1) α型チタニルフタロシアニン5部、ブチラール樹脂(商品名「エスレックBL-1」積水化学社

朝) 5部及び塩化メチレン90部を混合し、振動ミルを

用いて電荷発生周用の分散液を得た。この塗料を堕さ1 Ο Ο μ Μのアルミ 蒸着 Ρ Ε Τ フィルムの上に ワイヤパー で塗布し、乾燥袋順厚0. 4μmの電荷発生層を形成し [0034] 次に、正孔輸送物質である式(川) [0035] 【化3】

$$C H = N - N$$

C 2 H 5 【ロロ38】で表わされるヒドラソン化合物 1 0 部とボ リカーボネートと樹脂(商品名『Z-200』三菱ガス 化学社製)10部をジオキリン80部に溶解した溶液を ワイヤバーを用いて独布した後、乾燥させて、上記電荷 免生層上に原さ15μmの電荷輸送層を形成して電子掌 食用感光体を得た。

【0037】(突施例1)電荷輸送暦の結婚樹脂として 式(いり)

[naaa] [化4]

【0089】で表わされるポリアリレート(商品名)「1 SARYL25S」イソノヴァ社製)(nm~200) を用いた以外は、比較例1と全く同じ方法で電子本真用 感光体を得た。

【ロロ40】(実施例2)アルミ素素PETフィルムの 上に、 実施例 1 で使用した式 (111) で表わされるポリ アリレート (商品名「ISARYL25H」 イソノヴァ 社説)(n=~1000)ク部をジオキサン98部に深 解した溶液をワイヤバーを用いて塗布した後、乾燥させ て、厚さ0. 1μmの中間層を作成した。この中間層上 に、比較例1と全く同じ方法により感光層を積層して電 子写真感光体を得た。

【0041】(実施例3)比較例1で得た電子写真用感 光体の感光層上に、 実施例1で使用した式 (!!!) で表 わされるポリアリレート樹脂「I SARYL 25H」 2 部及び濕霊性を付与するために比較例1 で使用した式

(11) で扱わされるヒドラソン化合物 1 部をジオキリン 97部に溶解した溶液をワイヤバ を用いて塗布した 後、乾燥させて厚き2 μmの表面保護暦を有する電子写 其用感光体を得た。

【0042】(比较例2)比較例1において、製荷輸送 層の結業樹脂として布販のポリアリレート(商品名「U ーポリマーU100」ユーテカ社殿) を用いた以外は、

比較例1と同様にして電子写真用器光体系得た。

【0043】(比較例3)比較例1において、電荷輸送 暦の結婚樹脂としてポリエステル樹脂(商品名『パイロ ン200」常人化成社製)を用いた以外は、比較例1と 間様にして電子写真用底光体を得た。

【0044】(比較例4)比較例1において、電荷輸送 恩の納羞樹脂としてポリスチレン樹脂(繭品名「ダイヤ レックスHF-55】 二茂モンサント化成社会)を用い た以外は、比較例1と同様にして電子写真用感光体を得

【0045】 (評価結果)

(電気的特性) 電子写真用感光体のそれぞれの電気的特 性を比較するため、静電視写能試験装置Model P-428 (川口鉱徳製作所社製) を用いて特性を測定 した。測定方法は、測定可能な人きとに救断した電子写 真用級光体を設置に顕着し、暗所で印加電工… 8kVの コロナ放電により帯電させ、この面後の表面電位を初期 な位く。 として電子写真用感光体の帯電能の評価に用い た。次に10秒間、暗所に放置した役の電位を測定し、 V,0 とした。 ここで比V。/V、1 によって電位保护能を 評価した。ついで波長780mの単色光を、その表面に おける光頭皮が1μW/cm²になるように数定し、 窓光 届に光照射を1 6秒間行ない、&面電位の減衰曲線を記 録した。ここで15秒後の表面電位を測定し、それを 残留電位 $V_R$ とした。また、光照射により表面電位が $V_{10}$ の1/2に減少するまでの露光量を求め、半減熱光量  $E_{1/2}$ として態度を評価した。その韶県を $<math>\chi$ 1に示し

た。 【ロロ46】 【表1】

	v. [v]	V/V. [%]	V, [V]	E1/2 [u]/cm²]
实施例 1	-798	88	- 3	0, 62
実施例2	-R 0 2	89	-7	0. 65
実施例 3	-806	90	-8	0.66
比較例1	-795	88	- 3	0, 66
比較例2	-760	78	-4	0.74
比較例3	-789	8 2	- 3	0. 65
比較例4	-785	86	- 3	0. 62

【0047】表1から明らかなように、 感光層の結婚 樹脂として式(111)で表わされるポリアリレートを用 いた実施例1の電子写真用感光体は、比較例1、2、4 の従来より用いられてきた結婚機能を用いた電子写真用 感光体と比較して、帯電性、形度、繰り返し特性が優好 で優れた電気特性の電子写真用感光体が得られることが 理解できる。よた、軸着樹脂として従来のポリアリレートを使用した比较例2の電子写真用感光体は、帯電性、 感度が劣ることが理解できる。一方、従来より用いられ てきた結婚樹脂を用いた感光層を有する電子写真用感光 体に、 式(111)で表わされるポリアリレートを中間層 あるいば表面層として用いた用いた実施例2及び実施例 3の電子写真用感光体は、帯電性の向上が見られ、また

他の特性も従来のものと遜色の無いことが理解できる。 【0048】 (投着性) 本角明で使用する一韻式(1) で扱わされるポリアリレートを主制として中間層に用い た電子写真用感光体の変換の接着性に対する効果を見る ため、磁光体変換の剥離試験を行った。

【0049】試験方法は318 K5400に準拠した方法により、クロスカット試験を行ない、更にニチバン性「セロテープ」による制敵試験を行ない、100億のます目の残存数により評価を行った。その韶東を義2になした。

【0050】 【安2】

	クロスカットテスト	「セロテープ」別載テスト
実施例2	100/100	100/100
上校例1	100/100	40/100

【0051】表2より明らかなように、本祭明で使用する一般或(1)で扱わされるポリアリレートから成る中間暦を有する異態例2の電子写真用整光体は、中間層のない比較例1の電子写真用泰光体に比較して変膜接着性の大きな向上が見られた。

【0052】(耐摩純性)木発明で使用する一般式・・・・ 一キャッチュポリマリレー L た田いた雪光だ古田

真用感光体の摩耗性試験を行った。

【0053】試験方法はデーバー摩託性試験機(商品名「ロータリ アブレージョンテスタ」東洋積機製作所社 酸)に電子写真用感光体シートを被着し、荷里500 g、摩軽輪0S17の条件で測定を行ない、テーバー区 無指数を悪いた。

「ロロ54】その結果、適常の「ポリカーポネートス」

o、従来のポリアリレートを結着徴胎とした比較例2の 配子写真用感光体が12であったのに対し、一般式

(1)で表わされるポリアリレートを紹整树脂として用いた感光度を有する実施例1の電子写真用感光体は8、また一般式(1)で表わされるポリアリレートから成る表面保護層を用いた実施例0の電子写真用感光体は4と飛躍的な耐摩耗性の向上を示した。

# [8800]

【発明の効果】本発明で使用する写真性支持体の上に一般式(1)で張わされるボリアリレート樹脂を主成分として、感光度のバインダーあるいは中間層あるいは表面層を形成することにより、電子写真装置での使用に好適な耐久性、怒度を持つ電子写真用感光体を実現することができる。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】 本領明の電子写真用感光体の商構成の一例を示した模式断図図である。

[図2]本発明の電子写真用感光体の間構成の一例を示した模式断面図である。

【図3】本発明の電子写真用感光体の隨機成の一例を示した模式所面図である。

【図1】本発明の電子写真用感光体の商権成の一例を示 した技术所面図である。

## 【符号の説明】

- 1 過程性支持体
- 2 a 磁光層
- 2 6 感光層
- 2 6 感光度
- 2 d 感光度
- 3 電荷景生物質
- 4 パインダー
- 5 電荷輸送物質
- 8 配荷発生港
- 7 解荷输送度

【図2】

